

II. Über Arylschwefelchloride;

von Th. Zincke.

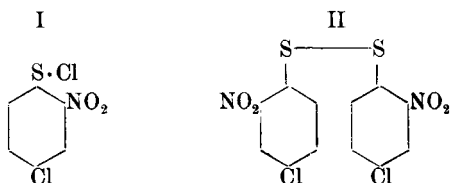
[Vierte Mitteilung.]

Über *p*-Chlor-*o*-nitrophenylschwefelchlorid. Überführung in Thiazinderivate;

von Th. Zincke und Johanna Baeumer.

Wir haben das *p*-Chlor-*o*-nitrophenylschwefelchlorid mit in den Kreis der Untersuchung gezogen, um die Umwandlung von *Ketonderivaten* der *o*-Nitroarylschwefelchloride in *Thiazine* näher zu studieren. Wie vorläufige Versuche gezeigt haben, lassen sich die aus *o*-Nitrophenylschwefelchloriden mit *Aceton*, *Acetessigester* und *Acetophenon* entstehenden Verbindungen leicht reduzieren; die sich bildenden Derivate sind aber keine Aminoverbindungen, sie gehören der *Thiazinreihe* an. Sehr leicht gelingt die Reduktion bei den aus *p*-Chlor-*o*-nitrophenylschwefelchlorid dargestellten *Ketonderivaten*, so daß wir diese zunächst untersucht haben; später sollen die chlorfreien folgen.

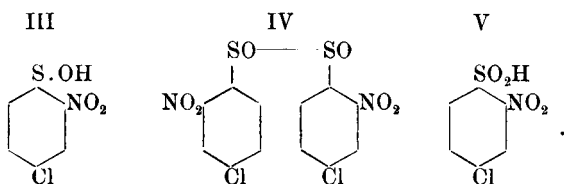
Das *p*-Chlor-*o*-nitrophenylschwefelchlorid (I) läßt sich aus dem *Disulfid* (II) leicht durch Einwirkung von Chlor darstellen:



Das Chlorid hat gute Eigenschaften, ist sehr beständig und sehr reaktionsfähig. In seinem Verhalten gleicht es durchaus dem *o*-Nitrophenylschwefelchlorid; wir haben deshalb, abgesehen von den Ketonderivaten, nur wenige Umwandlungen durchgeführt, die hier kurz zusammengestellt sind; in bezug auf den Verlauf der ein-

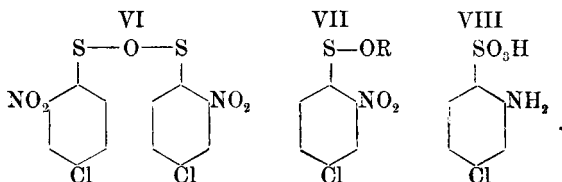
tretenden Reaktionen verweisen wir auf die erste Mittheilung.¹⁾

Das dem *Schwefelchlorid* (I) entsprechende *Schwefelhydroxyd* (III) hat auch hier nicht dargestellt werden können. Die Alkalisalze scheinen allerdings etwas beständiger zu sein, als die der chlorfreien Verbindung, zersetzen sich aber doch bald unter Bildung von *Disulfid* (II), *Disulfoxyd* (IV) und *Sulfinsäure* (V).



Das *Disulfoxyd* (IV) bildet sich auch an Stelle des erwarteten *Sulfons* bei der Einwirkung des *Schwefelchlorids* auf das *Silbersalz* der *Sulfinsäure*.

Sehr leicht darstellbar ist das *Schwefeloxyd* (VI); durch Einwirkung von Salzsäure oder von Phosphorpentachlorid wird es wieder in das *Chlorid* zurückverwandelt. Leicht zugänglich sind auch die *Ester* des *Schwefelhydroxyds*; man läßt die betreffenden Alkylate in geeigneten Lösungsmitteln auf das *Schwefelchlorid* einwirken. Dargestellt haben wir den *Methyl*-, *Äthyl*- und *Phenylester* (VII. R = CH₃, C₂H₅, C₆H₅).



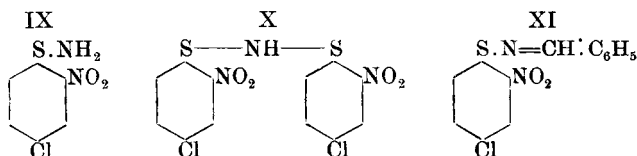
Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd geht der *Methylester* in *Sulfinsäure* (V) über.

Ähnlich wie bei dem *o-Nitrophenylschwefelchlorid* verläuft auch bei dem Chlorderivat die Einwirkung von *Methylalkohol* in merkwürdig verschiedener Weise. Inter-

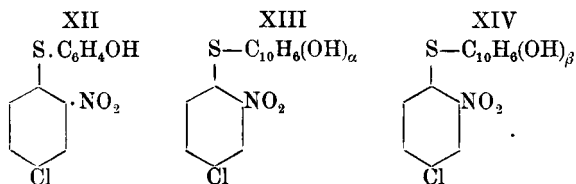
¹⁾ Diese Annalen 391, 57 (1912).

essant ist zunächst, daß das *p*-Chlor-*o*-nitrophenylschwefelchlorid beim Schütteln mit viel Methylalkohol oder beim Kochen damit in den vorhin erwähnten *Methylester* (VII) übergeht; glatt verläuft die Reaktion aber nicht. Kocht man dagegen das Chlorid mit nur 5 Tln. Methylalkohol, so bildet sich neben *Disulfid* (II) und harzigen Produkten *Sulfinsäure* (V); bei Anwendung von verdünntem Methylalkohol entsteht außerdem *p*-Chlor-*o*-amidobenzolsulfonsäure (VIII).¹⁾

Mit Ammoniak reagiert das *p*-Chlor-*o*-nitrophenylschwefelchlorid unter Bildung eines *Schwefelamins* (IX), das durch Erwärmen mit Essigsäure in das *Imin* (X) übergeführt werden kann. Durch konz. Salzsäure läßt sich das *Amin* wieder in das *Chlorid* zurückverwandeln; gegen *Benzaldehyd* verhält es sich wie ein *primäres Amin*, es entsteht Verbindung XI.



Im Verhalten gegen *Phenole* gleicht das *p*-Chlor-*o*-nitrophenylschwefelchlorid ebenfalls der nicht gechlorten Verbindung; unter Freiwerden von Salzsäure bilden sich *Oxysulfide*; das Schwefelatom greift in den aromatischen Kern ein. Dargestellt und untersucht haben wir die mit *Phenol*, mit α - und β -*Naphthol* entstehenden Verbindungen (Formel XII—XIV).



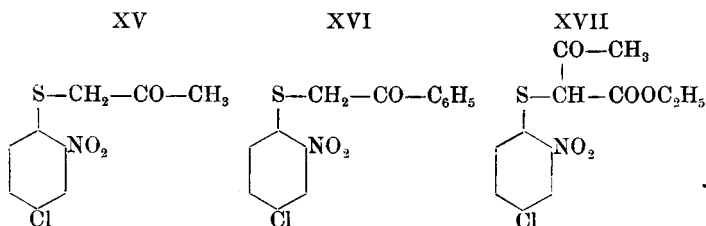
Auch gegen verschiedene *Amine* verhält sich nach den

¹⁾ Vgl. diese Annalen **391**, 59 (1912).

angestellten Versuchen das *p*-Chlor-*o*-nitrophenylschwefelchlorid in der schon früher gekennzeichneten Weise.¹⁾ Näher untersucht haben wir keine der dargestellten Verbindungen.

Sehr leicht reagiert das *p*-Chlor-*o*-nitrophenylschwefelchlorid mit *Ketonen*; wir haben, um den Verlauf der Reaktion klarzustellen, verschiedene Ketone in Anwendung gebracht: *Aceton*, *Methyläthylketon*, *Diäthylketon*, *Acetophenon* und *Acetessigester*. Auch mit Diketonen: *Acetylaceton* und *Acetonylaceton* sind einige Versuche angestellt worden. Abgesehen vom *Acetonylaceton* verläuft die Einwirkung in gleicher Weise, es wird Salzsäure frei und ein organischer Schwefelrest tritt an Stelle von Wasserstoff in das Keton ein; wo dieser Eintritt erfolgt, hängt von der Natur des Ketons ab.

Bei dem *Aceton* und dem *Acetophenon* kann es sich nur um die Methylgruppe handeln; die Konstitution der entstehenden *Ketosulfide* kann nicht zweifelhaft sein, die Verbindungen werden den Formeln XV und XVI entsprechen.



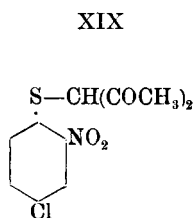
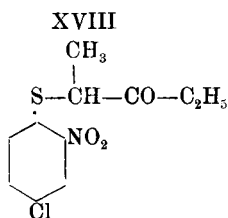
Im *Acetessigester* ist es dagegen die Methylengruppe und nicht die Methylgruppe, welche in Reaktion tritt, denn aus *Kupferacetessigester*, der leicht und glatt reagiert, erhält man die gleiche Verbindung wie mit *Acetessigester*; das entstehende *Sulfid* entspricht also der Formel XVII.

Unsicher ist der Verlauf der Reaktion bei dem *Methyläthylketon*; wir haben nicht entscheiden können, ob

¹⁾ Diese *Annalen* 391, 61 (1912).

der Schwefelrest in die Methyl- oder in die Äthylgruppe eintritt.

Auch bei dem *Diäthylketon* hat sich experimentell nicht feststellen lassen, welche Gruppe den Schwefelrest aufnimmt. Die Wahrscheinlichkeit spricht für die CH_2 -Gruppe, dem entstehenden *Ketosulfid* wird Formel XVIII zukommen.



Bei dem *Acetylaceton*, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$, konnte man, im Hinblick auf die Leichtigkeit, mit welcher das *Aceton* reagiert, den Eintritt von zwei Schwefelresten erwarten. Es wird aber nur ein Rest aufgenommen und dieser tritt ohne Zweifel in die CH_2 -Gruppe ein, die beiden CH_3 -Gruppen bleiben intakt.¹⁾ Das entstehende *Sulfid* wird der Formel XIX entsprechen; es besitzt schwachsaure Eigenschaften; seine Alkalisalze sind rot gefärbt.

Das *Acetonylaceton*, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$, reagiert merkwürdigerweise nicht wie die übrigen Ketone; beim Erwärmen mit dem *Chlornitrophenylschwefelchlorid* tritt bald Abscheidung schwarzer Produkte und Bildung von *Disulfid* (II) ein.

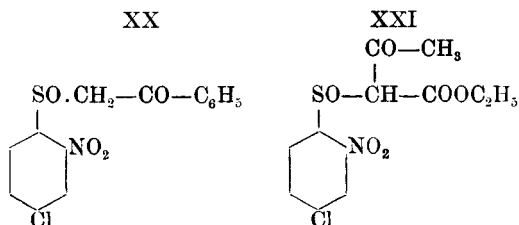
Auch *Malonsäureester* und *Benzylcyanid* wirken trotz ihrer reaktionsfähigen Methylengruppe nicht in der erwarteten Weise ein. Bei 100° reagiert der *Malonsäure-*

¹⁾ Daß es die CH_2 -Gruppe ist, welche den Schwefelrest aufnimmt, beweist das Verhalten des *Dimethylacetylacetons*: $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CO}-\text{CH}_3$. Erst bei 120° reagiert es mit dem Schwefelchlorid; neben viel schmierigen Produkten entsteht etwas *Disulfid* und in geringer Menge ein in gelben Nadeln (Schmelzp. $115-116^\circ$) krystallisierender Körper.

ester überhaupt nicht und beim vorsichtigen Erhitzen bis nahe zum Sieden tritt Dunkelfärbung und Bildung brauner schmieriger Produkte ein. Benzylcyanid wirkt bei längerem Erhitzen im Wasserbad ein; es bildet sich aber nur *Disulfid* (II).

Acetaldehyd wirkt ebenfalls im wesentlichen chlor-entziehend, es entsteht *Disulfid*, außerdem bilden sich neben *Paraldehyd* noch Kondensationsprodukte. Die Abscheidung von Wasser ist deutlich zu erkennen.

Von den hier erwähnten *Ketosulfiden* haben wir nur die mit *Aceton*, *Acetessigester* und *Acetophenon* dargestellten näher untersucht. Durch Oxydation mit Wasserstoff-superoxyd lassen sie sich in *Sulfoxyde* überführen; dargestellt und untersucht sind die den Formeln XX und XXI entsprechenden.

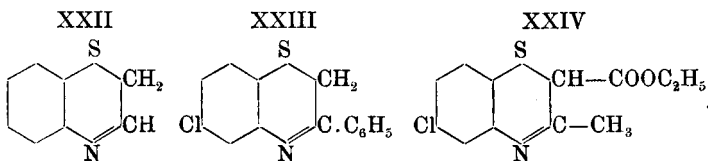


In *Sulfone* haben sich diese *Sulfoxyde* nicht umwandeln lassen, auch nicht bei Anwendung von kräftigen Oxydationsmitteln, wie Chromsäure. Mit Hilfe von Salpetersäure lassen sich die *Sulfoxyde* (XX und XXI) nicht darstellen; die Säure wirkt zwar kräftig oxydierend auf die *Ketosulfide* ein, aber außer geringen Nebenprodukten erhält man als Oxydationsprodukt nur das *Disulfid* (Formel II). Wir haben den Versuch mehrfach wiederholt, immer mit demselben Erfolg. Eine ausreichende Erklärung für diesen eigenartigen Verlauf der Oxydation können wir vorläufig nicht geben.

Die mit Hilfe von *Aceton*, *Acetophenon* und *Acetessigester* dargestellten *Ketosulfide* lassen sich durch Zinnchlorür leicht reduzieren. Man erhält aber nicht die entsprechenden *Aminoderivate*, sondern Verbindungen,

welche als Derivate eines *Benzo-p-thiazins* (Formel XXII) anzusehen sind; unter Abspaltung von Wasser tritt, bei der Reduktion Ringschluß ein.

Das aus dem *Acetonsulfid* (XV) dargestellte Produkt hat keine guten Eigenschaften; wir haben es deshalb vorläufig unberücksichtigt gelassen und nur die aus den beiden anderen *Ketosulfiden* erhaltenen *Thiazine* näher untersucht; sie entsprechen den Formeln XXIII und XXIV.



Die Richtigkeit dieser Auffassung ergibt sich daraus, daß die durch Formel XXIII ausgedrückte Verbindung auch bei der Einwirkung von *Bromacetophenon* auf *4-Chlor-2-aminophenylmercaptan* entsteht (vgl. den experimentellen Teil).

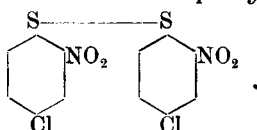
Das *Phenylderivat* (XXIII), welches blaßgelb ist, scheidet sich bei der Darstellung aus dem Ketosulfid als orangerotes *Zinnchloriddoppelsalz* aus; es besitzt schwach basische Eigenschaften und gibt mit den starken Mineralsäuren Salze von orangegelber Farbe, die leicht zersetzlich sind. Das *Acetessigesterderivat* (XXIV) ist rot gefärbt, es zeigt keine basischen Eigenschaften, gibt aber mit Zinnchlorür und Salzsäure ein schwach gelbes Doppelsalz, welches durch Wasser sofort zerlegt wird.

Das *Phenylderivat* ist merkwürdig unbeständig, sowohl im trocknen Zustande als auch in verschiedenen Lösungsmitteln tritt nach einiger Zeit eine Umwandlung ein, bei welcher neben harzigen Produkten verschiedene Verbindungen entstehen. Zwei von diesen Verbindungen lassen sich einigermaßen leicht rein darstellen, eine bei 240—241° schmelzende und eine, welche bei 179—180° schmilzt. Erstere entsteht vorzugsweise in Eisessiglösung, letztere in Chloroformlösung. Beide Verbindungen gehen durch Zinnchlorür wieder in das ursprüngliche

Thiazinderivat zurück. Hiernach könnte es sich um Oxydationsprodukte handeln, wofür auch der analytische Befund spricht; die bei 240—241° schmelzende Verbindung entsteht außerdem leicht bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd. Trotzdem erscheint es uns fraglich, ob es sich hier wirklich um Oxydationsvorgänge handelt und nicht etwa um Zersetzungen eigener Art. Weitere Versuche, die auch auf die chlorfreien Verbindungen ausgedehnt werden sollen, bringen hier hoffentlich Aufklärung.

Experimenteller Teil.

p-p'-Dichlor-o-o'-dinitrodiphenyldisulfid

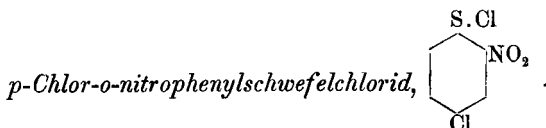


Aus *p*-Dichlornitrobenzol nach der Methode von Wohlfahrt¹⁾ dargestellt. Die Ausbeute betrug gegen 75 Proz. der berechneten; zur Reinigung krystallisiert man aus Eisessig um, doch ist das Rohprodukt für die Weiterverarbeitung ausreichend rein.

Das *Disulfid* ist in Alkohol, Äther und Chloroform schwer löslich, auch in Eisessig löst es sich ziemlich schwer, etwas leichter in Benzol. Es krystallisiert in gelben glänzenden Tafelchen vom Schmelzp. 212°.

0,1486 g gaben 0,1123 AgCl und 0,1859 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₄ H ₆ O ₄ S ₂ Cl ₂ N ₂	Gef.
Cl	18,81	18,70
S	17,01	17,19



Man verteilt das Disulfid in der 5—6 fachen Menge Chloroform, sättigt unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit

¹⁾ Journ. prakt. Chem. **66**, 251 (1902). Vgl. auch diese Annalen **391**, 63 (1912).

mit trockenem Chlor und läßt unter häufigem Umschütteln einige Stunden stehen. Der größte Teil des Disulfids geht während dieser Zeit in Lösung, und das entstandene Schwefelchlorid scheidet sich aus. Man leitet von neuem Chlor ein und läßt stehen, bis die Umwandlung eine vollständige ist.

Das ausgeschiedene Chlorid wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Chloroform nachgewaschen, das Filtrat verdunstet und der Rückstand aus Benzin umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 90 Proz. der berechneten.

Das *p*-Chlor-*o*-nitrophenylschwefelchlorid krystallisiert in langen, goldgelben glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 98°. In Äther, Chloroform, Eisessig ist es leicht löslich, weniger in Benzin.

I. 0,1532 g gaben 0,1960 AgCl.

II. 0,1452 g „ 0,1513 BaSO₄.

	Ber. für	Gef.	
	C ₆ H ₃ O ₂ NSCl ₂	I	II
Cl	31,66	31,65	—
S	14,31	—	14,32

Im Verhalten gleicht die Verbindung den früher beschriebenen Arylschwefelchloriden; sie ist sehr reaktionsfähig und tauscht das an Schwefel gebundene Chloratom leicht gegen verschiedene Reste aus (vgl. die Einleitung).

Einwirkung von Methylalkohol. Überführung in p-Chlor-*o*-amidobenzolsulfosäure (Formel VIII). Die verschiedenartige Wirkung von Methylalkohol ist schon in der Einleitung ausreichend erwähnt worden, hier nur die Umwandlung des Chlorids in Amidosäure.¹⁾ 3 g Chlornitrophenylschwefelchlorid werden mit 30 ccm Methylalkohol und 10 ccm Wasser 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht und die Lösung dann siedend heiß von dem Ungelösten abfiltriert. Der Rückstand besteht der Hauptsache nach aus *Disulfid* (Formel II) und etwas *Amido*-

¹⁾ In bezug auf den Reaktionsmechanismus vergleiche die erste Abhandlung (diese Annalen 391, 58).

säure, die durch verdünntes Ammoniak getrennt werden. Die Hauptmenge der entstandenen *Amidosäure* befindet sich neben *Sulfinsäure* (Formel V) in der heißen methyloalkoholischen Lösung. Man kühlt stark ab, die Amidosäure krystallisiert aus, während die Sulfinsäure in Lösung bleibt; durch Eindampfen, Ausziehen des Rückstandes mit Ammoniak, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisieren kann sie rein erhalten werden.

Die *p*-Chlor-*o*-amidobenzolsulfosäure wird durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt; sie bildet farblose, feine Nadelchen, welche, ohne zu schmelzen, über 250° verkohlen. In Alkohol, Eisessig und kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leichter löst sie sich in heißem Wasser.

I. 0,1024 g gaben 0,0710 AgCl.

II. 0,1104 g „ 0,1229 BaSO₄.

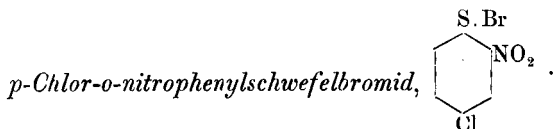
	Ber. für C ₆ H ₄ O ₃ NSCl	Gef.	
		I	II
Cl	17,08	17,15	—
S	15,45	—	15,29

Einwirkung von Cyankalium. Überführung in p-Chlor-*o*-nitrophenylrhodanat. Das Chlorid wird in 8 Tln. Eisessig gelöst, allmählich 1 Tl. feingepulvertes Cyankalium zugesetzt und das Gemisch langsam zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten fällt man mit Wasser aus und krystallisiert aus Eisessig um.

Blaßgelbe, feine glänzende Nadeln vom Schmelzp. 116 bis 117°, leicht löslich in Chloroform und in Äther, schwerer in Eisessig und in Alkohol.

0,1831 g gaben 0,2042 BaSO₄.

	Ber. für C ₇ H ₃ O ₂ N ₂ SCl	Gef.
S	14,95	14,97



Man erhitzt das Disulfid mit 10 Tln. Chloroform und etwas mehr als der berechneten Menge Brom so lange am

Rückflußkühler, bis es vollständig in Lösung gegangen ist, läßt erkalten und krystallisiert das ausgeschiedene Bromid aus Benzin um.

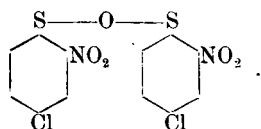
Bräunlichgelbe glänzende Nadeln vom Schmelzpt. 111° , leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Benzin.

0,1550 g gaben 0,1378 g BaSO_4 und 0,1890 Halogensilber, diese 0,1610 AgCl .

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NSBrCl}$	Gef.
Cl	13,21	12,85
Br	29,77	29,79
S	11,94	12,21

Im Verhalten gleicht das Bromid vollständig dem Chlorid.

p,p'-Dichlor-o-o'-dinitrophenylschwefeloxyd,



5 g feingepulvertes Chlorid werden mit 100 Tln. Wasser und einer ausreichenden Menge von Glasperlen 4 Stunden lang geschüttelt, das Produkt dann abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert.

Das *Oxyd* bildet harte, zu Krusten vereinigte gelbe Tafeln; bei $115-116^{\circ}$ sintert es unter Schwärzung zusammen, schmilzt aber erst über 200° . Bei schnellem Erhitzen über freier Flamme verpufft es unter Feuererscheinung. Auch bei längerem Erhitzen mit Lösungsmitteln wie Eisessig oder Tetrachloräthan tritt Zersetzung ein. In Äther und in Alkohol ist das *Oxyd* schwer löslich, leichter löst es sich in Benzol und in Eisessig. Bei kurzem Kochen kann es aus Eisessig umkrystallisiert werden, man erhält kompakte gelbe Tafeln.

0,2251 g gaben 0,1639 AgCl und 0,2673 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$	Gef.
Cl	18,04	18,01
S	16,32	16,31

In seinem Verhalten stimmt das chlorhaltige Oxyd vollständig mit dem chlorfreien überein.

Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° wird es wieder in das Chlorid zurückverwandelt, ebenso beim Zusammenreiben mit Phosphorpentachlorid. Wäßriges Alkali oder Ammoniak lösen mit blauer Farbe; beim Stehen, beim Erhitzen oder auf Zusatz von Säure verschwindet die Farbe wieder. Am haltbarsten ist eine mit Methylalkohol und 25 prozentigem Ammoniak hergestellte Lösung; auf Zusatz von Bleiacetat gibt sie einen blauen flockigen Niederschlag, der aber nach dem Filtrieren rasch seine Farbe verliert. Bei diesen Zersetzungen treten *Disulfid* (Formel II) und *Sulfinsäure* (Formel V) auf, die aus dem zunächst sich bildenden *Hydroxyd* (Formel III) entstehen.¹⁾

Ester des p-Chlor-o-nitrophenylschwefelhydroxyds.

Die Darstellung der Ester (Formel VII) gelingt mit Hilfe der Natriumalkylate leicht; der *Methyl-* und der *Äthylester* läßt sich in methyl- bzw. äthylalkoholischer Lösung darstellen, der *Phenylester* wird in ätherischer Lösung dargestellt. Die Ester sind isomer mit den *Sulfoxiden*; durch Erhitzen mit konz. Salzsäure werden sie unter Rückbildung des Chlorids zersetzt.

Der *Methylester* krystallisiert aus Methylalkohol in goldglänzenden Blättern vom Schmelzp. $111-112^{\circ}$, in Äther, Benzol, Eisessig ist er leicht löslich, weniger in Alkohol. Er entsteht auch bei der direkten Einwirkung von Methylalkohol auf das Chlorid (vgl. die Einleitung).

0,1233 g gaben 0,0814 AgCl und 0,1326 BaSO₄.

	Ber. für C ₇ H ₆ O ₃ NSCl	Gef.
Cl	16,15	16,33
S	14,61	14,77

Wird eine ätherische Lösung des Esters mit verdünntem Alkali geschüttelt, so färbt sich dieses vorübergehend blau; eine alkoholische Lösung wird auf Zusatz

¹⁾ Vgl. diese Annalen 391, 68 (1912).

von Alkali tief grün. In Eisessiglösung mit Wasserstoff-superoxyd oxydiert, entsteht freie *Sulfinsäure*, nicht der Ester dieser Säure.

Der *Äthylester* krystallisiert aus Alkohol in glänzenden gelben Nadeln vom Schmelzp. 73—74°; er ist leicht löslich in Äther und Benzol, weniger leicht in Alkohol.

0,0947 g gaben 0,058 AgCl und 0,0954 BaSO₄.

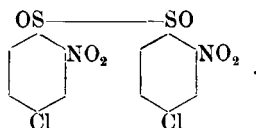
	Ber. für C ₈ H ₈ O ₃ NSCl	Gef.
Cl	15,18	15,15
S	13,73	13,84

Der *Phenylester* krystallisiert aus Benzin in derben gelben, zu Warzen vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 75°; er ist in Äther und Benzol leicht löslich, schwerer löst er sich in Benzin. Beim Aufbewahren an der Luft tritt Zersetzung ein, er wird flüssig und riecht dann stark nach Phenol.

0,2037 g gaben 0,1050 AgCl und 0,1668 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₂ H ₈ O ₃ NSCl	Gef.
Cl	12,59	12,75
S	11,39	11,25

p,p'-Dichlor-o-o'-dinitrodiphenyldisulfoxyd,



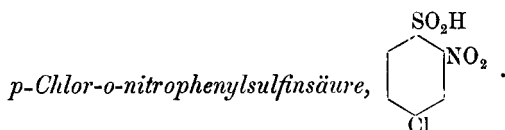
Das Disulfoxyd entsteht aus dem Chlorid bei verschiedenen Reaktionen, ist aber auf diesem Wege schwer in reinem Zustand zu erhalten (vgl. die erste Mitt. diese *Annalen* 391, 72). Wir haben es durch Einwirkung des Chlorids auf das Silbersalz der Sulfinsäure dargestellt.

Man verteilt p-chlor-o-nitrophenylsulfinsäures Silber in der 25 fachen Menge Benzol, setzt die berechnete Menge Chlornitrophenylschwefelchlorid zu, kocht etwa $\frac{3}{4}$ Stunden am Rückflußkühler, filtriert und dunstet ab. Der Rückstand wird mit Methylalkohol angerieben, abgepreßt und aus Eisessig umkrystallisiert.

Fast farblose Krystallnadeln vom Schmelzp. 145° , schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und in Eisessig. Jodwasserstoff reduziert das *Disulfoxyd* leicht zum *Disulfid*.

0,1466 g gaben 0,1029 AgCl und 0,1698 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₂ H ₆ O ₆ N ₂ S ₂ Cl ₂	Gef.
Cl	17,33	17,36
S	15,68	15,91



Man schüttelt fein gepulvertes *p*-Chlor-*o*-nitrophenylschwefelchlorid 4 Stunden lang mit 5 Tln. 2 *n*-Natronlauge, filtriert vom ausgeschiedenen Disulfid ab und versetzt mit überschüssiger Salzsäure. Ein Teil der Sulfinsäure scheidet sich ab, der Rest wird durch Ausäthern gewonnen. Zur Reinigung löst man die Säure in verdünntem Ammoniak, kocht mit Tierkohle und fällt wieder mit Salzsäure aus.

Die *Chlornitrophenylsulfinsäure* bildet feine, farblose, glänzende Blättchen, welche bei 127° unter Schwarzfärbung und Zersetzung schmelzen. In Äther, Alkohol und Eisessig ist sie leicht löslich, ziemlich leicht auch in heißem Wasser, schwerer in Benzol.

0,1342 g gaben 0,0878 AgCl und 0,1408 BaSO₄.

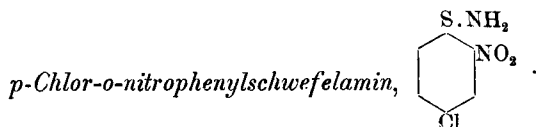
	Ber. für C ₆ H ₄ O ₄ NSCl	Gef.
Cl	16,00	16,18
S	14,47	14,41

Methylester. Aus dem Silbersalz mit Jodmethyl dargestellt und aus Benzol umkrystallisiert. Schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 143° , leicht in Alkohol, schwerer löslich in Benzol.

0,1333 g gaben 0,0822 AgCl und 0,1344 BaSO₄.

	Ber. für C ₇ H ₆ O ₄ NSCl	Gef.
Cl	15,05	15,21
H	13,61	13,85

Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid.



Das Chlornitrophenylschwefelchlorid wird in Chloroform gelöst und in die Lösung unter Abkühlen so lange trocknes Ammoniak eingeleitet, bis es deutlich vorwaltet; es scheidet sich Salmiak aus, dem meistens etwas Amin beigemischt ist. Man filtriert, zieht den Rückstand mit etwas heißem Chloroform aus, läßt die gesamte Lösung verdunsten und krystallisiert den Rückstand aus Benzol-Benzin um.

Gelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpt. $126-127^{\circ}$, leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Benzin.

0,1343 g gaben 0,0950 AgCl und 0,1559 BaSO₄.

	Ber. für C ₆ H ₅ O ₂ N ₂ SOCl	Gef.
Cl	17,33	17,50
S	15,68	15,94

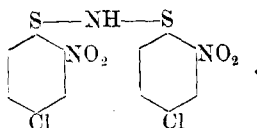
Im Verhalten stimmt das *Amin* mit der entsprechenden chlorfreien Verbindung¹⁾ überein; es gibt ein *Acetylderivat* und reagiert mit Benzaldehyd unter Bildung einer *Schiff'schen Base*. Konz. Salzsäure spaltet es unter Rückbildung des Chlorids, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Essigsäure geht es in das *Imin* über.

Einwirkung von Benzaldehyd. Verbindung Cl(NO₂)-C₆H₃-S-N=CH.C₆H₅. Man kocht das Amin mit 15 Tln. Alkohol und ausreichend Benzaldehyd kurze Zeit, läßt erkalten und krystallisiert die ausgeschiedenen Krystalle aus Benzol-Benzin um. Lange, gelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 161° , leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und in Benzin.

0,1264 g gaben 0,1022 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₃ H ₉ O ₂ N ₂ SOCl	Gef.
S	10,96	11,11

¹⁾ Diese Annalen 391, 74 (1912).

p,p'-Dichlor-o-o'-dinitrodiphenylschwefelimin,

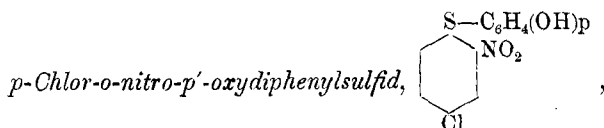
Man kocht das Amin mit 10 Tln. Eisessig und 10 Tln. Wasser, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist oder man schüttelt das Schwefelchlorid mit 5 Tln. 10 prozentigem Ammoniak 20 Minuten lang, saugt ab, trocknet, zieht zur Entfernung von beigemengtem Amin mit Chloroform aus und krystallisiert aus siedendem Eisessig um.

Feine, hellgelbe Nadelchen, unter Zersetzung bei 210° schmelzend, schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0,1300 g gaben 0,0942 AgCl und 0,1554 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₂ H ₄ O ₄ N ₂ S ₂ Cl ₂	Gef.
Cl	18,08	17,93
S	16,35	16,42

Einwirkung von Phenolen auf das Chlorid.

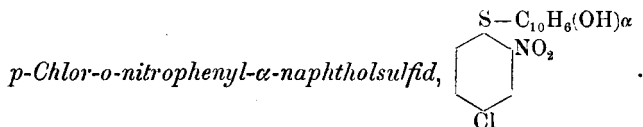


4 g Chlorid wurden mit 2 g Phenol so lange im Ölbad auf 110° erhitzt, als noch Salzsäure entweicht, die Masse nach dem Erkalten in Alkohol gelöst und das Produkt mit Wasser ausgefällt. Es scheidet sich ölig ab, wird aber beim Anreiben mit Benzin fest und kann dann aus Benzol-Benzin umkrystallisiert werden.

Gelbe Nadelchen vom Schmelzp. 130° , leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer in Benzin. In verdünntem Alkali löst es sich mit roter Farbe, auf Zusatz von konz. Alkali scheiden sich die Salze aus.

0,1230 g gaben 0,0634 AgCl und 0,1042 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₂ H ₅ O ₃ NSCl	Gef.
Cl	12,60	12,75
S	11,39	11,63

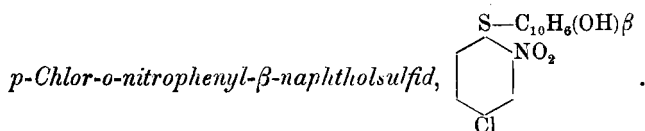


5 g Chlorid werden mit 3,5 g α -Naphthol in 50 ccm Äther gelöst, die Lösung 24 Stunden stehen gelassen und dann der Äther verdunstet. Der ölige Rückstand wird mit Eisessig angerieben, auf Ton abgepreßt und aus Eisessig umkrystallisiert.

Kleine gelbe, glänzende Tafeln vom Schmelzpt. 154 bis 155°, ziemlich löslich in Benzol und in Eisessig, weniger in Alkohol und in Benzin. Verdünntes Alkali löst mit braunroter Farbe, konz. Alkali scheidet die Salze aus.

0,1962 g gaben 0,0828 AgCl und 0,1420 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₀ O ₃ NSCl	Gef.
Cl	10,62	10,46
S	9,67	9,94



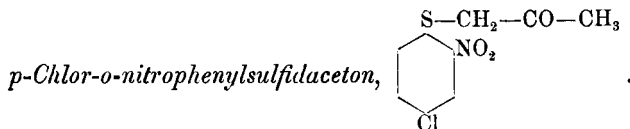
Man verfährt wie bei der Darstellung des α -Naphtholsulfids.

Glänzende orangegelbe Nadeln vom Schmelzpt. 185°, leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig. Verdünntes Alkali löst mit braunroter Farbe.

0,1271 g gaben 0,0552 AgCl und 0,0912 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₀ O ₃ NSCl	Gef.
Cl	10,62	10,74
S	9,67	9,85

Einwirkung von Ketonen auf das Chlorid.



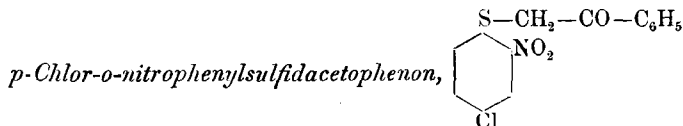
10 g Chlorid werden mit 20 ccm Aceton so lange am Rückflußkühler erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung nachläßt. Beim Erkalten scheidet sich ein Teil des entstandenen Sulfids aus, man läßt das überschüssige Aceton abdunsten, preßt den Rückstand auf Ton ab und kristallisiert aus Alkohol um. Die Ausbeute ist gut.

Gelbe, glänzende Blättchen oder breite Nadeln vom Schmelzpt. 114—115°, leicht löslich in Benzol und in Eisessig, weniger in Alkohol.

0,1296 g gaben 0,0752 AgCl und 0,1250 BaSO₄.

	Ber. für C ₉ H ₈ O ₃ NSCl	Gef.
Cl	14,44	14,36
S	13,06	13,25

In kaltem Alkali ist das *Sulfidacetone* unlöslich, beim Erwärmen tritt Bräunung und Zersetzung ein, alkoholisches Alkali löst mit braunvioletter Farbe unter teilweiser Zersetzung. Zinnchlorür reduziert zu einem Thiazinderivat.



Man erhitzt gleiche Teile Schwefelchlorid und Acetophenon so lange auf dem Wasserbad, bis die Entwicklung von Salzsäure nachläßt und das Gemisch zu einem Krystallbrei erstarrt ist. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Alkohol gut verrieben, abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Das so erhaltene Produkt ist zur Weiterverarbeitung ausreichend rein, zur völligen Reinigung wird aus Eisessig umkristallisiert. Die Ausbeute ist gut, die Reaktion eine glatt verlaufende.

Hellgelbe Nadeln vom Schmelzpt. 155°, schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Benzol und in Eisessig.

0,1090 g gaben 0,0514 AgCl und 0,0847 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₀ O ₃ NSCl	Gef.
Cl	11,53	11,66
S	10,47	10,67

Durch Oxydationsmittel wie Perhydrol oder Chromsäure läßt sich das *Sulfid* in das zugehörige *Sulfoxyd* überführen, ein *Sulfon* entsteht nicht, auch nicht bei der Oxydation mit Salpetersäure. Hier erhält man merkwürdigerweise das *Disulfid* (Formel II), die Seitenkette wird fortoxydiert. Verdünntes Alkali (n) wirkt in der Kälte nicht auf das *Acetophenonsulfid* ein, beim Erwärmen findet Bräunung, teilweise Lösung und Zersetzung statt, alkoholisches Alkali löst mit braunvioletter Farbe unter Zersetzung. Zinnchlorür reduziert das *Sulfid* zu dem unten beschriebenen *Thiazinderivat*.

Verhalten gegen Salpetersäure, Umwandlung in das Disulfid. Man löst 2 g des Acetophenonsulfids in 20 ccm Eisessig heiß auf und setzt 1 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.), verdünnt mit 1 ccm Eisessig tropfenweise zu. Die Oxydation tritt sofort ein und braune Dämpfe entwickeln sich; man kocht kurz auf und läßt erkalten. Es krystallisieren gelbe Nadeln aus, die beim Umkrystallisieren aus Eisessig gelbe, glänzende Tafeln vom Schmelzpt. 213° geben.

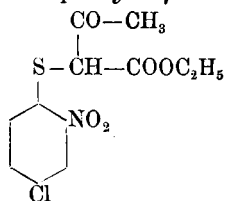
0,1370 g gaben 0,1054 AgCl und 0,1688 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₂ H ₆ O ₄ N ₂ S ₂ Cl ₂	Gef.
Cl	18,81	19,03
S	17,01	16,93

Die so erhaltene Verbindung stimmt in allem, auch in den Umsetzungen, mit dem *Disulfid* überein.

Die Oxydationslauge riecht stark nach Bittermandelöl, mit Wasser gibt sie harzige Abscheidungen, aus denen mit Eisessig kleine Nadelchen vom Schmelzpunkt 195°, anscheinend unreines Disulfid, in geringer Menge abgeschieden werden konnten.

p-Chlor-*o*-nitrophenylsulfidacetessigester,



Man erwärmt das Schwefelchlorid mit der doppelten Menge Acetessigester so lange auf dem Wasserbade, als noch Entwicklung von Salzsäure stattfindet, läßt erkalten, saugt den Krystallbrei ab, wäscht mit Alkohol nach und krystallisiert aus Eisessig um.¹⁾

Zur Darstellung aus Kupferacetessigester löst man das Schwefelchlorid in ausreichend Äther und setzt die Kupferverbindung im Überschuß zu. Die Reaktion tritt unter Erwärmung rasch ein; man läßt unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen, filtriert die Ätherlösung ab und kocht den Rückstand mit Benzol aus, läßt Äther und Benzol verdunsten und krystallisiert aus Eisessig um.

Hellgelbe, glänzende, schiefwinkelige Tafeln; der Schmelzpunkt liegt bei 129—130°, über 170° tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein. In Alkohol ist die Verbindung schwer löslich, viel leichter löst sie sich in Benzol und in Eisessig.

0,1389 g gaben 0,0622 AgCl und 0,1011 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₂ O ₅ NSCl	Gef.
Cl	11,16	11,08
S	10,10	9,99

In Alkali löst sich das *Acetessigestersulfid* langsam mit braunroter Farbe, rascher bei Gegenwart von Alkohol; Säuren scheiden aus diesen Lösungen das unveränderte Sulfid ab. Beim Kochen mit Alkali tritt unter Abscheidung brauner Produkte Zersetzung ein. Zinnchlorür reduziert zu einem roten *Thiazinderivat*.

Von Wasserstoffsuperoxyd wird das *Sulfid* zum *Sulfoxyd* oxydiert, das *Sulfon* konnte auch hier nicht erhalten werden; Oxydation mit Salpetersäure führt, wie bei dem *Acetophenonsulfid*, Bildung von *Disulfid* herbei.

Verhalten gegen Salpetersäure. Man verfährt in der beim *Acetophenonsulfid* angegebenen Weise. Das abge-

¹⁾ In geringer Menge haben wir hierbei ein Nebenprodukt erhalten, das nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften nur das *Acetonderivat* sein kann.

schiedene und aus Eisessig umkrystallisierte Produkt schmolz bei 211—212°, es war identisch mit dem *Disulfid*. Aus der Salpetersäurelauge schieden sich auf Zusatz von Wasser gelbe, amorphe Flocken ab, die nicht näher untersucht sind.



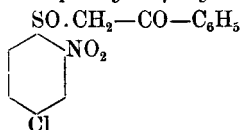
Man erhitzt das Schwefelchlorid mit 2 Tln. Acetylaceton so lange auf dem Wasserbad, als noch Salzsäure entweicht, läßt erkalten, preßt den Krystallbrei ab und krystallisiert aus Eisessig oder Alkohol um. Aus 1 g wurde 1,2 g erhalten. Leuchtend gelbe, große, dicke Nadeln vom Schmelzp. 116—117°; in Eisessig und Benzol leicht löslich, weniger in Alkohol.

0,1643 g gaben 0,1299 BaSO₄.

Ber. für C ₁₁ H ₁₀ O ₄ NCIS		Gef.
S	11,15	10,86

In Alkali löst sich das Sulfid mit orangeroter Farbe, das Natriumsalz bildet rote Nadeln, in wenig Wasser löst es sich unverändert, durch viel Wasser wird es zersetzt. Zinnchlorür reduziert zu einem roten Thiazin.

p-Chlor-*o*-nitrophenylsulfoxyacetophenon,



1 Tl. Acetophenonsulfid wird mit 10 Tln. Eisessig und 1 Tl. Perhydrol so lange im Wasserbad erhitzt, bis Lösung eingetreten ist, die bräunliche Lösung nach dem Erkalten mit Wasser gefällt und das Ausgeschiedene aus Alkohol umkrystallisiert. Auch in der Kälte geht die Oxydation vor sich, man läßt die obige Mischung unter häufigem Schütteln etwa 24 Stunden stehen, die Um-

wandlung ist dann meistens beendet und das körnige Sulfid in Nadeln übergegangen.

An Stelle von Perhydrol kann auch eine konz. Lösung von Chromsäure angewendet werden, die man vorsichtig der heißen Eisessiglösung zusetzt; die Einwirkung ist heftig und das Sulfid geht in Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Sulfoxyd harzig ab; mit Methylalkohol angerieben, wird es krystallinisch und kann dann leicht weiter gereinigt werden.

Das *Sulfoxyd* bildet hellgelbe, leichte Nadeln vom Schmelzpt. 144°; es ist leicht löslich in Benzol und in Eisessig, schwer in Alkohol.

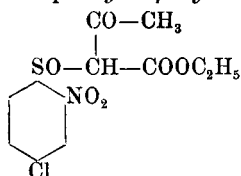
0,1670 g gaben 0,0750 AgCl und 0,1236 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₀ O ₄ NSCl	Gef.
Cl	10,96	11,11
S	9,91	10,17

Beim Erwärmen mit Jodwasserstoff in Eisessiglösung wird Jod frei und das *Sulfid* bildet sich zurück; erhitzt man mit Bromwasserstoff-Eisessig, so tritt kein freies Brom auf, eine Einwirkung findet aber statt. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Krystalle ab, die zwischen 160° und 170° schmelzen; untersucht sind sie noch nicht.

Bei kräftiger Reduktion — Zinnchlorür in Eisessiglösung — gibt das *Sulfoxyd* das gleiche Thiazinderivat wie das *Sulfid* (vgl. unten).

p-Chlor-*o*-nitrophenylsulfoxydacetessigester,



Die Oxydation des Sulfids zum Sulfoxyd gelingt mit Perhydrol sowohl in der Wärme, wie auch in der Kälte. Man verfährt in der bei dem Acetophenonsulfoxyd angegebenen Weise, fällt, wenn alles Sulfid in

Lösung gegangen ist, mit Wasser aus und krystallisiert aus Alkohol um.

Gelbliche, derbe Tafeln vom Schmelzpt. 111° , leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol.

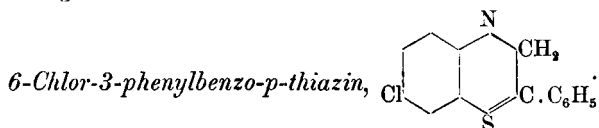
0,2206 g gaben 0,0956 AgCl und 0,1582 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₂ O ₆ NSCl	Gef.
Cl	10,63	10,72
S	9,61	9,85

Aus Jodwasserstoff macht das *Sulfoxyd* unter Rückbildung des Sulfids Jod frei; beim Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig tritt kein freies Brom auf, es findet aber Einwirkung statt, doch ist die Reaktion nicht weiter untersucht. Zinnchlorür-Eisessig reduziert das *Sulfoxyd* zu dem unten beschriebenen *Thiazinderivat*; als Zwischenprodukt entsteht *Sulfid*.

Überführung des Acetophenon- und des Acetessigestersulfids in Derivate des Benzo-*p*-thiazins.

Wir haben uns vorläufig mit der Umwandlung dieser beiden Verbindungen begnügt; es kann aber wohl keinem Zweifel unterliegen, daß alle *Nitrosulfidketone* des Benzols, welche NO₂ und den Ketosulfidrest in Orthostellung enthalten, bei kräftiger Reduktion in *Benzo-p-thiazinderivate* übergehen werden.

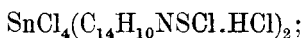


Man trägt 10 g Chlornitrophenylsulfidacetophenon in 100 ccm Zinnchlorür-Eisessig¹⁾ ein und erhitzt das Gemisch unter häufigem Umrühren im Wasserbad. Die Reduktion tritt rasch ein, das Sulfid geht mit dunkelroter Farbe in Lösung und ein Zinndoppelsalz scheidet sich

¹⁾ Zur Herstellung der Lösung übergießt man 1 Tl. krystallisiertes Zinnchlorür mit 2 Tln. Eisessig und leitet bis zur Sättigung Salzsäuregas ein.

in schön orangeroten Nadeln ab. Ist alles Sulfid verschwunden, so läßt man erkalten, saugt nach einigen Stunden ab und wäscht mit Eisessig aus. Ausbeute 12 g.

Das *Zinndoppelsalz*¹⁾ entspricht der Formel:



es erleidet leicht hydrolytische Spaltung, in der Kälte tritt diese langsam ein, rasch beim Erhitzen: Zinnhydroxyd scheidet sich, gemischt mit der geschmolzenen Base, in Flocken aus und die Lösung reagiert stark sauer. In viel siedendem Alkohol löst sich das Doppelsalz auf, beim Erkalten scheidet es sich in kleinen Tafeln wieder aus; erhitzt man längere Zeit, so tritt auch hier Spaltung ein, das Thiazin scheidet sich in Form des hochschmelzenden Umwandlungsproduktes aus.

Um das *Chlorbenzophenylthiazin* aus dem Zinndoppelsalz darzustellen, wird dieses mit 5 Tln. Äther übergossen, 10 Tle. 2n-Alkali zugesetzt und nun so lange geschüttelt, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Die Ätherlösung färbt sich gelb, sie wird von der alkalischen Zinnlösung getrennt und diese noch zweimal mit wenig Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen werden mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert, das *Thiazin* bleibt als gelbes Öl zurück; beim Übergießen mit Methylalkohol wird es fest und läßt sich dann aus Methylalkohol umkrystallisieren.

Das *6-Chlorbenzo-3-phenyl-p-thiazin* krystallisiert in blaßgelben, glänzenden Tafeln vom Schmelzp. 64°, in Äther und Chloroform ist es leicht löslich, weniger in Benzol, Eisessig und in Methylalkohol.²⁾

¹⁾ 0,5310 g gaben 0,0901 SnO₂; berechnet für obige Formel 13,95 Sn, gef. 13,37 Sn. Löst man das Salz in Alkali, säuert mit Salzsäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein, so scheidet sich gelbes *Zinnsulfid* aus; es liegt also ein Zinnchloriddoppelsalz vor.

²⁾ Das *6-Chlorbenzo-3-phenyl-p-thiazin* entsteht auch bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf *4-Chlor-2-aminophenylmercaptan*; eine Bildungsweise, aus der ohne weiteres die Richtigkeit der gegebenen Formel folgt. Man bringt beide Verbindungen

- I. 0,2124 g gaben 0,5043 CO₂ und 0,0772 H₂O.
 II. 0,1790 g „ 0,0982 AgCl „ 0,1638 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₀ NSCl	Gef.	
		I	II
C	64,72	64,75	—
H	3,85	4,06	—
Cl	13,66	—	13,57
S	12,33	—	12,57

Beim Aufbewahren gehen im Verlauf weniger Tage die glänzenden Tafeln in ein unscheinbares Pulver über, das bei 200—202° schmilzt. Es ist nicht einheitlich, sondern besteht aus 2 Körpern, einem bei 178° schmelzenden und einem, der in reinem Zustand bei 241° schmilzt. Auch im gelösten Zustand treten diese Veränderungen ein, je nach dem Lösungsmittel bildet sich der eine oder andere Körper (vgl. auch die Einleitung).

Das *6-Chlorbenzo-3-phenyl-p-thiazin* hat schwach basische Eigenschaften, die Salze sind orange oder rot gefärbt; sie werden durch Wasser leicht zersetzt. Das *salzsaure Salz* scheidet sich als krystallinischer orangegelber Niederschlag aus, wenn in die ätherische Lösung des Thiazinderivats (1 g in 20 ccm Äther) Salzsäure eingeleitet wird. Man filtriert, wäscht mit Äther aus und trocknet an der Luft.

0,1608 g gaben 0,1571 AgCl und 0,1298 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₀ NSCl, HCl	Gef.
Cl	23,96	24,17
S	10,83	11,09

in ätherischer Lösung zusammen und läßt in der Kälte stehen. Das Thiazin scheidet sich als *bromwasserstoffsäures Salz* aus, welches, mit Äther übergossen, durch Alkali zersetzt wird. Die Darstellung von *Benzothiazin* aus *Bromacetophenon* und *o-Aminophenylmercaptan* ist bereits von Unger und Graff (Ber. 30, 609, 2396) versucht worden; augenscheinlich ist ihr erstes Produkt, das sie zunächst nicht reinigen konnten, das bromwasserstoffsäure Salz gewesen und später haben sie ein hochschmelzendes Umwandlungsprodukt (233°) erhalten. Nach vorläufigen Versuchen von F. Farr schmilzt das aus *o-Nitrophenylsulfidacetophenon* dargestellte *Benzo-p-thiazin* bei 48°.

Th. Zincke.

Das *salzsaure Salz* enthält noch die unveränderte Base; mit Alkali und Äther geschüttelt, geht es vollständig in Lösung und der Äther hinterläßt beim Verdunsten das bei 64° schmelzende Thiazinderivat.

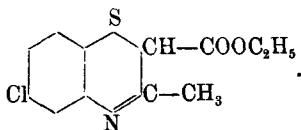
Durch Kochen mit viel Methylalkohol kann das Salz in Lösung gebracht werden; beim Erkalten scheidet sich ein Gemisch von braunrotem salzsaurem Salz und dem oben erwähnten hochschmelzenden Umwandlungsprodukt ab; längeres Kochen mit Methylalkohol führt vollständige Umsetzung herbei.

Löst man 1 g der Base in 20 ccm warmem Methylalkohol und setzt nach dem Erkalten 5 ccm mit Salzsäure gesättigten Methylalkohol zu, so scheidet sich nach einiger Zeit das *salzsaure Salz* in braunroten Krystallnadeln ab. Beim Stehen in der Lösung werden diese Krystalle von der Oberfläche aus gelb; die Umwandlung geht aber nur langsam weiter, ein Teil des salzsauren Salzes bleibt unverändert, auch wenn neuer Methylalkohol angewendet wird. Das gelbe Produkt, durch Abschlämmen und Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigt, schmolz bei 241°.

Das *schwefelsaure Salz* erhält man, wenn man das Thiazin in konzentrierter Schwefelsäure löst und vorsichtig Wasser zusetzt; es scheiden sich orangegelbe Nadelchen aus.

Das *salpetersaure Salz* scheidet sich in orangegelben Nadeln aus, wenn die methylalkoholische Lösung des Thiazins mit Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) versetzt wird. Bei längerem Stehen in der Lösung werden die Krystalle von der Oberfläche aus gelb, es entsteht das hochschmelzende Umwandlungsprodukt.

6-Chlor-3-methyl-2-carbäthoxybenzo-p-thiazin,



10 g Chlornitrophenylsulfidacetessigester werden mit 100 ccm der Zinnchlorür-Eisessiglösung so lange im Wasserbad erwärmt, bis vollständige Lösung und Reduktion eingetreten ist. Die Lösung wird erkalten gelassen, mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Thiazin abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute ist gut.

Die Thiazinverbindung bildet glänzende, orangerote Tafeln oder dicke Nadeln vom Schmelzpt. 177—178°; in Äther ist sie ziemlich löslich, schwer löst sie sich in Alkohol und in Eisessig.

I. 0,2372 g gaben 0,4622 CO₂ und 0,0986 H₂O.

II. 0,1820 g „ 0,0969 AgCl „ 0,1567 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₂ O ₂ NSCl	I	Gef. II
C	53,40	53,14	—
H	4,48	4,65	—
Cl	13,15	—	13,17
S	11,90	—	11,83

Die Verbindung zeigt keine basischen Eigenschaften, gibt aber beim Lösen in warmem Zinnchlorür-Eisessig ein Doppelsalz, welches sich in fast farblosen Kryställchen abscheidet; von Wasser wird es sofort zersetzt. Konzentrierte Schwefelsäure löst das *Thiazin* beim Erwärmen mit dunkelroter Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet es sich wieder unverändert aus. Wäßriges und schwach alkoholisches Alkali lösen das *Thiazin* nicht, beim Kochen mit Alkohol und 2n-Natronlauge (2:1) geht es mit orangeroter Farbe in Lösung, die bei längerem Kochen in Gelb umschlägt; es ist Zersetzung eingetreten, aber eine einfache Verseifung hat sich nicht erreichen lassen.